

18



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 051 797
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 81108074.5

22

Anmeldetag: 28.10.81

51

Int. Cl.⁸: C 09 J 3/14, C 08 L 33/06,
C 08 K 5/55, C 08 F 4/52,
C 08 F 20/18, A 61 K 6/08,
A 61 B 17/18

20

Priorität: 06.11.80 DE 3041843

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.05.82
Patentblatt 82/20

24

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

71

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

72

Erfinder: Ritter, Wolfgang, Dr., Oppelner Weg 3,
D-4000 Düsseldorf 12 (DE)
Erfinder: Gruber, Werner, Dr., Franz-Kremer-Strasse 7,
D-4052 Korschenbroich (DE)

24

Borverbindungen enthaltende Reaktionsklebstoffe.

27

Die Reaktionsklebstoffe bestehen einerseits aus Acrylsäure- und Methacrylsäurederivaten und andererseits aus wenigstens eine Bor-Kohlenstoff-Bindung enthaltende Borverbindungen, die an der Luft nicht selbst entzündlich sind. Die Komponenten des Klebstoffs werden unmittelbar vor der Anwendung miteinander gemischt. Sie härten nach sehr kurzer Zeit zu stabilen Klebeverbindungen durch.

EP 0 051 797 A1

ACTORUM AG

BEST AVAILABLE COPY

Henkelstraße 67

4000 Düsseldorf, den 12. Oktober 1981

-1-

0051797

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. SchOe/Ge

Patentanmeldung

D 6144 EP

"Borverbindungen enthaltende Reaktionsklebstoffe"

Die Erfindung bezieht sich auf Zweikomponentenklebstoffe auf Basis von ethylenische Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen, die mit bestimmten an der Luft handhab-
5 baren nicht selbstentzündlichen Boralkylverbindungen als Initiatoren gemischt werden.

Klebstoffe, die durch Polymerisation von ethylenische Gruppen enthaltenden Verbindungen härten, sind seit langem bekannt. Diese lassen sich aus Methacrylsäure-
10 estern beziehungsweise den Acrylsäureestern der verschiedensten Alkohole durch Zusatz von Peroxiden beziehungsweise Hydroperoxiden und weiteren Hilfsmitteln herstellen. Darüber hinaus sind für dentalmedizinische oder chirurgische Anwendungen Binde- und Füllmittel be-
15 kannt, die neben Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern und weiteren ethylenische Doppelbindungen enthaltenden Reaktionspartnern als wesentlichen Bestandteil Trialkylborverbindungen wie zum Beispiel Triethylbor, Tri-n-butylbor usw. enthalten. Derartige Trialkylborverbindungen weisen aber den Nachteil auf, leicht entzündlich
20 zu sein, so daß die Handhabung dieser Klebstoffe erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Man hat diesen Übelstand dadurch zu beseitigen versucht, daß man die Trialkylborverbindungen mit 0,3 bis 0,9 Mol Sauerstoff
25 umgesetzt hat. Außerdem hat man bereits versucht, die

...

Trialkylborverbindungen mit Aminen umzusetzen, um so die Selbstentzündlichkeit herabzusetzen. Durch diese Maßnahmen wird die Zündtemperatur zwar in einem Bereich von 0 bis 70° C verschoben, aber trotzdem bleibt eine erhebliche Unsicherheit bei der Handhabung derartiger Mischungen bestehen. Insbesondere eignen sie sich nicht für konstruktive Verklebungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Reaktionsklebstoff, das heißt einen zweikomponentigen Klebstoff vorzuschlagen, der sich gefahrlos handhaben läßt und bei praktikablen Topfzeiten zu guten Verklebungen führt, auch an solchen Materialien, die sich nicht trocknen lassen. Ein weiteres Ziel der Erfindung war es, Klebstoffe zu finden, die sich bei gefahrloser Handhabung als Klebmittel im dentalmedizinischen Bereich sowie als Binde- und Klebmittel in der Chirurgie einsetzen lassen. Schließlich bestand eine Aufgabe der Erfindung darin, solche Reaktionsklebstoffe zu finden, die sich auf Metallflächen verwenden lassen, und die für die Klebung von Knochen beziehungsweise Zähnen oder sonstigen harten lebenden Geweben geeignet sind.

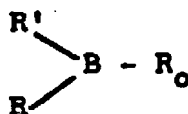
Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch Reaktionsklebstoffe auf Basis von Systemen, die ethylenische Doppelbindungen sowie bestimmte Borverbindungen als Polymerisationsinitiatoren enthalten, gelöst. Die neuen Reaktionsklebstoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß man eine solche Bor-Kohlenstoff-Bindung beziehungsweise eine Bor-Wasserstoff-Bindung enthaltende Borverbindung verwendet, die praktisch keine Selbstentzündlichkeit an der Luft mehr besitzen kann. Geeignete Borverbindungen sollen eine mit Natriumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid

...

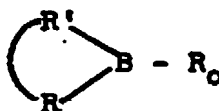
vergleichbare Stabilität besitzen und somit ähnlich gehandhabt werden können.

Geeignete Initiatoren für die neuen Systeme sind vorzugsweise aus der folgenden Gruppe von Borverbindungen
5 ausgewählt:

a) Borverbindungen mit sterisch hindernden Alkylgruppen der allgemeinen Formeln

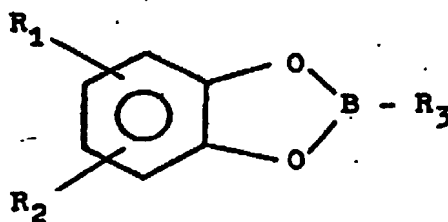


und



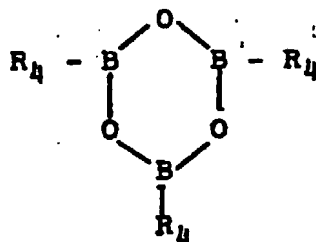
10 wobei R' beziehungsweise R für einen aliphatischen Mono- oder Dicyclus mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen stehen und R₀ entweder H oder einen gegebenenfalls cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt,

15 b) Borverbindungen, die Umsetzungsprodukte von Dihydroxyaromaten mit BH₃ beziehungsweise deren Alkylierungsprodukte sind, mit der allgemeinen Formel



wobei R_1 , R_2 und R_3 entweder H oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen und R_1 und R_2 auch einen aromatischen und/oder aliphatischen Cyclus bedeuten können,

5 c) Borverbindungen der allgemeinen Formel



wobei R_4 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt.

- 10 Als Borverbindungen kommen demnach zahlreiche bekannte beziehungsweise auf bekannte Weise herstellbare Boralkyle in Frage. Typische Vertreter dieser Borverbindungen sind beispielsweise 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, Diisopinocampheylboran, Dicyclohexylboran, Thexylboran-(2,3-dimethyl-2-butylboran), 3,5-Dimethylborinan, Diisoamylboran.
- 15 Unter diesen Verbindungen ist das zuerst genannte 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan aus praktischen Gründen bevorzugt. Die vorstehend genannten Verbindungen können beispielsweise aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid mit geeigneten Olefinen oder Diolefinen hergestellt werden. Auch
- 20 können zur Darstellung Diboran, dessen Ether-, Amin- oder Sulfidkomplexe eingesetzt werden.

- Eine Zusammenstellung der Herstellungsmöglichkeiten geeigneter Borverbindungen findet sich in der Monographie Herbert C. Brown, 1975 "Organic Synthesis via Boranes",
- 25 Verlag John Wiley & Sons. Als Initiatoren können weiter-

...

- hin Hydroborierungsprodukte von Dialkylboranen und Olefinen eingesetzt werden. Als Olefine: sind denkbar, Buten, Isobuten, Hexen, Cyclohexen, Vinylchlorid, Allylchlorid, Allylamin oder auch Methacrylsäuremethylester, Vinylacetat oder Crotonsäure-methylester. Unter den geeigneten Verbindungen sind beispielsweise erwähnenswert: Diisopinocampheylbutylbor, Thexylcyclohexylcyclopentylbor, Thexyllimonylbor, Trinorbornylbor, B-Butyl-9-borabicyclo[3.3.1]bor, B-Isobutyl-9-borabicyclo[3.3.1]bor, B-[2-(4-Cyclohexenyl)ethyl] 9-borabicyclo[3.3.1]bor, B-Cyclopropyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan, B-p-Tolyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan, B-tert.-Butyl-3,5-dimethylborinan. Des weiteren sind Umsetzungsprodukte von 1,2-Dihydroxybenzolen wie Brenzcatechin mit Borwasserstoff (Catecholboran) und Tri-n-butylboraxin geeignet.

- Von den einzusetzenden Initiatoren verwendet man etwa 0,1 bis 10 %, bezogen auf den polymerisierbaren Anteil. Vorzugsweise setzt man etwa 0,5 bis 3 %, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, ein. Es kann vorteilhaft sein, aus dem Initiator zunächst ein Voraddukt mit einem ethylenisch ungesättigten Monomeren herzustellen.

- Als polymerisierbare Bestandteile des erfindungsgemäßen Reaktionsklebstoffes kommen zahlreiche Verbindungen in Frage, die ethylenische Doppelbindungen enthalten, zum Beispiel die Methacrylsäureester von monovalenten Alkoholen, also etwa (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebutylester und (Meth)acrylsäureethylhexylester, die (Meth)acrylsäureester von polyvalenten Alkoholen, wie zum Beispiel Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol und Trimethylolpropan, die Di- und Mono(meth)acrylsäureester

von Glycerin, die Dimethacrylsäureester von Tri- und Tetraethylenglycol von Di-, Tri-, Tetra- und Penta-propylenglycol, die Di(meth)acrylsäureester von ethoxyliertem oder propoxyliertem Diphenylolpropan.

- 5 Auch kommen (Meth)acrylsäureester von Alkoholen in Frage, die sich vom Dihydroxymethyltricyclodecan ableiten oder auch solche, die auf Basis von Tricyclodecan hergestellt worden sind, wobei 2 alkoholische Funktionen im Ringsystem durch Umsetzung mit Dicarbonsäuren wie
- 10 Maleinsäure oder auch Cyclohexandicarbonsäure oder Terephthalsäure verlängert sind. Des weiteren sind einsetzbar Umsetzungsprodukte von Epoxiden (Propylenoxid, Ethylenoxid) mit zum Beispiel Diphenylolpropan. Ferner sind geeignet die (Meth)acrylsäureester, die durch Um-
- 15 setzung von Diisocyanaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester erhältlich sind.

- Schließlich können den neuen Systemen auch weitere polymerisierbare Verbindungen vorzugsweise in untergeordneter Menge zugefügt werden, wie zum Beispiel
- 20 Vinylacetat, Crotonsäure- und Maleinsäureester, Styrol, Divinylbenzol und dergleichen mehr.

- Außerdem kommen in Frage 2-Acryloyloxyethylphosphat, 2-Methacryloyloxyethylphosphat, Bis-2-acryloyloxyethylphosphat, Bis-2-methacryloyloxyethylphosphat. Tris-2-
- 25 acryloyloxyethylphosphat, Tris-2-methacryloyloxyethylphosphat und Säureamide wie etwa Dimethylenbis(meth)-acrylamid, Tetramethylenbis(meth)acrylamid, Tri(meth)-acryloyldiethylentriamin und dergleichen mehr.

- Weiterhin ist es häufig zweckmäßig, Polymerisate wie
- 30 Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetat, chloresulfoniertes Polypropylen oder dergleichen zur Verstärkung und gleich-

...

zeitig als Verdickungsmittel zuzusetzen, um die Verarbeitung der Klebstoffe zu erleichtern.

In vielen Fällen ist es zweckmäßig, noch weitere Hilfsstoffe wie Füllstoffe, zum Beispiel Quarzmehl oder
5 dergleichen zuzugeben. Auch kann es in manchen Fällen zweckmäßig sein, mit geeigneten Farbstoffen einzufärben.

Die neuen Klebstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei Raumtemperatur eine hohe Härtungsgeschwindigkeit haben und bereits nach kurzer Zeit gute Festigkeiten
10 auf einer Vielzahl von unterschiedlichen Oberflächen aufweisen. Hervorzuheben ist insbesondere, daß auch auf feuchter Oberfläche eine schnelle und gute Haftung erzielt wird. Die Klebstoffe können demnach eingesetzt werden als sogenannte Konstruktionsklebstoffe zur
15 Verklebung von Metallen, Holz, Glas, Keramik und Kunststoffen. Darüber hinaus sind sie geeignet als dentalmedizinische Binde- und Füllmittel. Außerdem eignen sie sich zum Verbinden beziehungsweise Verkleben von hartem Gewebe, insbesondere Knochen oder auch Zähnen.
20 Selbstverständlich können mit ihnen auch metallische Oberflächen mit Knochen beziehungsweise Zähnen oder dergleichen hartem Gewebe verbunden werden.

...

Beispiel 1

In einem Becherglas wurden 4 g Polymethacrylsäuremethylester (handelsübliches Pulver, Glasktemperatur 180° C) in 4,5 g Methacrylsäuremethylester und 0,5 g Methacrylsäure unter Rühren gelöst. Unter weiterem intensiverem Rühren wurden 0,3 g 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan zugegeben.

Die Mischung hat eine Topfzeit von etwa 5 min. An Prüfkörpern aus Buchenholz wurde die durchschnittliche Zugscherfestigkeit nach 24 Stunden bestimmt: 15 N/mm² (DIN 68 602). Weiter wurde an sandgestrahlten und entfetteten Eisenblechen ebenfalls nach 24 Stunden die Zugscherfestigkeit gemessen: 24 N/mm² (DIN 53 281/3).

Beispiele 2 bis 5

In diesen Mischungen wurden als Initiator jeweils 0,3 g 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan und als Verdicker 4 g Polymethylmethacrylsäureester verwendet. Dazu wurden verschiedene Monomere gegeben und Verklebungen an Buchenholz- und Eisenprüfkörpern durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind in Abhängigkeit von der laufenden Nummer des Beispiels die eingesetzten Monomeren und die Topfzeit aufgeführt. Es folgen die gefundenen durchschnittlichen Werte für die Zugscherfestigkeit nach 24 Stunden an Eisen und Buchenholz.

Tabelle 1

Bei- spiel	Monomere	Topfzeit min	Zugscherfestigkeit/ N/mm ²	
			Fe	Holz
5	2 4,5 g Methacryl- säuremethylester	15	15	8
	3 4,5 g Methacrylsäure- methylester 0,5 g Ethylengly- coldimethacryl- säureester	25	15	8
10	4 3,0 g Methacryl- säuremethylester 0,5 g Ethylengly- coldimethacrylsäure- ester 1,5 g Acrylsäure- butylester	20	15	9
	5 4,5 g Methacryl- säuremethylester 0,5 g Ethylengly- coldimethacryl- säureester	20	18	11

...

Herstellung eines Initiators

Unter Ausschluß von Sauerstoff wurden 12 g 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 100 ml wasserfreiem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde unter weiterem
5 Ausschluß von Sauerstoff mit 8,6 g entgastem Methacrylsäuremethylester versetzt. Während des Zutropfens wurde eine exotherme Reaktion beobachtet. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wurde das überschüssige Tetrahydrofuran
10 im Vakuum abgezogen. Der so erhaltene Initiator wird in den folgenden Beispielen verwendet.

Beispiel 6

Zu einer Lösung von 4 g Polymethacrylsäuremethylester in 4,5 g Methacrylsäuremethylester und 0,5 g Methacrylsäure wurden 0,5 g des wie vorstehend hergestellten
15 Initiators gegeben und nach Zusatz von 0,35 g Benzoesäuremethylester gut gemischt.

Mit diesem Klebstoff wurden Prüfkörper aus Buchenholz miteinander verklebt und nach 24 Stunden die Zugscherfestigkeit bestimmt. Sie betrug durchschnittlich 13
20 N/mm² (DIN 68 602).

Weiterhin wurden sandgestrahlte und entfettete Prüfkörper aus Eisen miteinander verklebt und nach 24-stündiger Lagerung die Zugscherfestigkeit bestimmt. Sie betrug durchschnittlich 25 N/mm² (DIN 53 281/3).

...

Beispiel 7

- Es wurden intensiv und schnell miteinander gemischt
3 g chlorsulfoniertes Polypropylen (1,7 % S; 1,85 % Cl), 6,2 g
Methylmethacrylsäureester und 0,8 g Methacrylsäure sowie
5 0,5 g des wie vorstehend beschriebenen Starters.
Dazu wurden noch 0,35 g Benzoesäuremethylester
hinzugefügt. In der nach DIN 68 602 sowie DIN 53 281/3
vorgeschriebenen Weise wurden entsprechend behandelte
Prüfkörper aus Buchenholz und Eisen miteinander verklebt.
- 10 Es wurden die durchschnittlichen Zugscherfestigkeiten
bestimmt: Buchenholz 10 N/mm² und Eisen 27 N/mm².

Beispiel 8

- Frischextrahierte Humanbackenzähne wurden zur Entfernung
von Geweberesten 4 Minuten in 3 gewichtsprozentigem
15 H₂O₂ gekocht. Zur Fixierung wurden die Zähne mit den
Wurzeln mittels eines handelsüblichen Zweikomponenten-
Klebstoffs auf Basis von anpolymerisiertem Methacryl-
säuremethylester in Buchenholzklötze eingeklebt. Die
Kronen der Zähne wurden plangeschliffen. Die Schnitt-
20 fläche bestand aus Zahnschmelz und zum geringeren Anteil
aus Dentin. Sie wurde zunächst mit Trichlorethylen ent-
fettet, dann mit einer wässrigen Lösung
von 50 prozentiger Phosphorsäure und anschließend mit
Hydroxyethylmethacrylsäureester bepinselt und nach
25 5 Minuten mit Zellstoff abgewischt. Jeweils 2 Prüfkörper

wurden mit der im Beispiel 1 beschriebenen Klebstoffmischung unter leichtem Druck fixiert und nach 24 Stunden unter Zugbedingung zerrissen. Das Aushärten erfolgte a) an der Luft, b) in Wasser bei 37° C.

- 5 Zerrissen wurde nach 24 Stunden. Die angegebenen Zugfestigkeiten sind die Mittelwerte von jeweils 6 Messungen.
a) 6.4 N/mm², b) 6.8 N/mm².

Beispiel 9

- 10 In der gleichen Weise, wie im Beispiel 8 beschrieben, wurden Menschenzähne mit einem Klebstoff aus 4,5 g Methacrylsäuremethylester, 0,5 g Hydroxyethylmethacrylsäure, 4 g Polymethacrylsäuremethylester und 0,3 g 9-Borabicyclo-
[3.3.1]nonan verklebt und folgende Zugfestigkeiten
15 ermittelt:
a) 8.3 N/mm², b) 5.1 N/mm².

Beispiel 10

- Mit der Klebstoffmischung aus Beispiel 7 wurden, wie im Beispiel 8 beschrieben, Humanzähne verklebt und
20 die folgenden Zugfestigkeiten ermittelt:
a) 5.1 N/mm², b) 5.1 N/mm².

Beispiel 11

- Aus 40 g Methacrylsäuremethylester, 10 g Ethylenglycol-
dimethacrylsäureester, 10 g Bis-2-methacryloxyethyl-
25 phosphorsäureester, 50 g Polymethylmethacrylat und 1,8 g 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan wurde - wie im Beispiel 1 beschrieben - eine Klebstoffmischung hergestellt und Menschenzähne in Analogie zum Beispiel 8 verklebt.
Folgende Zugfestigkeiten wurden bestimmt:
30 a) 10.3 N/mm², b) 11.3 N/mm².

Beispiel 12

Entfettete, gewebefreie Kompaktastücke (aus der Hülle eines Röhrenknochens vom Kalb) mit den Maßen 6 x 0,8 x 0,6 cm (Kieler Knochenspan) wurden ohne weitere Vorbe-

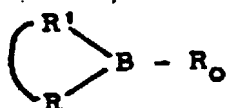
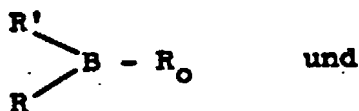
5 handlung jeweils mit den Flächen 0,6 x 0,8 cm mit dem Klebstoff aus Beispiel 11 unter leichtem Druck verklebt. Das Aushärten erfolgte a) an der Luft, b) in Wasser bei 37° C.

Zerrissen wurde nach 24 Stunden. Die angegebenen

10 Zugfestigkeiten sind Mittelwerte von jeweils 6 Messungen. a) 11 N/mm², b) 10.5 N/mm².

Patentansprüche

- 1) Reaktionsklebstoffe auf Basis ethylenischer Doppel-
bindungen enthaltender Systeme sowie Borverbindungen
als Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man solche wenigstens eine Bor-Kohlenstoff-Bindung
beziehungsweise eine Bor-Wasserstoff-Bindung enthal-
tende Borverbindungen verwendet, die praktisch keine
Selbstentzündlichkeit an der Luft mehr besitzen.
- 2) Reaktionsklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
10 zeichnet, daß sie Borverbindungen gemäß Anspruch 1
enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe:
a) Borverbindungen mit sterisch hindernden Alkylgrup-
pen der allgemeinen Formeln

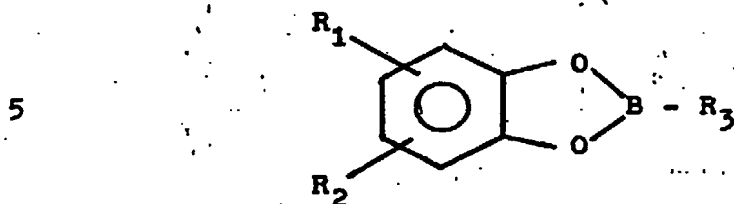


15

wobei R' beziehungsweise R für einen aliphatischen
Mono- oder Dicyclus mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen
stehen und R₀ entweder H oder einen gegebenen-
falls cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis
20 15 Kohlenstoffatomen darstellt.

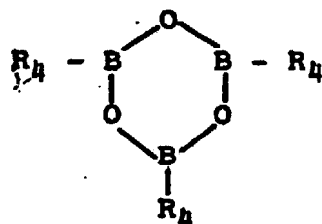
...

- b) Borverbindungen, die Umsetzungsprodukte von Dihydroxyaromaten mit BH_3 beziehungsweise deren Alkylierungsprodukte sind, mit der allgemeinen Formel



wobei R_1 , R_2 und R_3 entweder H oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen und R_1 und R_2 auch einen aromatischen und/oder aliphatischen Cyclus bedeuten können,

- 10 c) Borverbindungen der allgemeinen Formel



wobei R_4 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt.

- 15 3) Reaktionsklebstoff nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Initiator in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des polymerisierbaren Anteils, einsetzt.
- 4) Reaktionsklebstoff nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Initiator zunächst ein Voraddukt mit einem ethylenisch ungesättigten Monomeren herstellt.
- 20

...

- 5) Verwendung der Reaktionsklebstoffe nach Ansprüchen
1 bis 4 als dentalmedizinisches Binde- und Füll-
material.
- 5 6) Verwendung als Reaktionsklebstoffe nach Ansprüchen
1 bis 4 als chirurgisches Binde- beziehungsweise
Klebstoff zum Verbinden von hartem Gewebe, insbe-
sondere Knochen.
- 10 7) Verwendung der Reaktionsklebstoffe nach Ansprüchen
1 bis 4 zum Verbinden von Metall, Holz, Glas, Keramik
und Kunststoffen.
- 8) Verwendung der Reaktionsklebstoffe nach Ansprüchen
1 bis 4 in der Chirurgie zum Verbinden von Metallen
oder Kunststoffen einerseits und hartem Gewebe wie
Knochen oder Zähnen andererseits.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
0051797
EP 81109074.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 4 182 823</u> (JULES E. SCHOENBERG) * Spalte 2, Zeilen 25-49; Spalte 6, Zeilen 31-35; Ansprüche 4-9 *	1,2	C 09 J 3/14 C 08 L 33/06 C 08 K 5/55 C 08 F 4/52 C 08 F 20/18
	--		A 61 K 6/08 A 61 B 17/18
	<u>AT - B - 221 813</u> (SOLVAY & CIE.) * Seite 1, Zeilen 1-21 *	1-3	
	--		
	<u>GB - A - 1 129 525</u> (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING COMPANY) * Seite 2, Zeile 129 - Seite 4, Zeile 89 *	1-3	
	<u>DE - A - 2 321 215</u> (MOCHIDA SEIYAKU K.K.) * Seiten 1-12; Patentansprüche *	1,3,5,6,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 09 J C 08 F C 08 L C 08 K A 61 K
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	WIEN	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		03-02-1982	KAHOVEC

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.